

## Heat- and creep-resistant steel having a martensitic micro structure produced by a heat-treatment process

Patent Number:  US5415706

Publication date: 1995-05-16

Inventor(s): SCARLIN BRENDON (CH); SPEIDEL MARKUS (CH); UGGOWITZER PETER (CH)

Applicant(s): ABB MANAGEMENT AG (CH)

Requested Patent:  JP7138711

Application Number: US19940239413 19940506

Priority Number(s): CH19930001606 19930528

IPC Classification: C22C38/44

EC Classification: C22C38/00B, C22C38/30

Equivalents: CN1037361B, CN1098444, DE59409428D,  EP0626463, B1

### Abstract

The heat- and creep-resistant steel has a martensitic microstructure produced by a heat-treatment process. The composition of the steel in percent by weight is as follows: 0.001-0.05 of carbon 0.05-0.5 of silicon 0.05-2.0 of manganese 0.05-2.0 of nickel 8.0-13.0 of chromium 0.05-1.0 of molybdenum 1.00-4.0 of tungsten 0.05-0.5 of vanadium 0.01-0.2 of niobium 2.0-6.5 of cobalt 0.1-0.3 of nitrogen, the remainder being iron and unavoidable impurities. Such a steel can be produced by forging, casting or by powder-metallurgical means. Components fabricated from this steel show a high strength and ductility at room temperature and are distinguished at temperatures of 600 DEG C. and higher by a very high creep strength and an unusually high oxidation resistance. They can therefore be used with advantage as mechanically and thermally highly stressed components in steam- and/or gas-operated power stations.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-138711

(43)公開日 平成7年(1995)5月30日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 22 C 38/00  
38/30  
38/58

識別記号 庁内整理番号

302 Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願平6-109991

(22)出願日 平成6年(1994)5月24日

(31)優先権主張番号 1606/93-3

(32)優先日 1993年5月28日

(33)優先権主張国 スイス(CH)

(71)出願人 394012164

アー・ペー・ペー・マネジメント・アクチ  
エンゲゼルシャフト  
スイス国、5401 パーデン、ハーゼルスト  
ラーセ、16

(72)発明者 ブレンダン・スカルリン

スイス国、5108オーバーフラッハス、シャ  
ルムウエーク、5

(72)発明者 マルクス・シユバイデル

スイス国、5413ビルメンシュトルフ、ザイ  
レルスグラーベウエーク、6

(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热処理法により得られたマルテンサイト組織を有する耐熱耐クリープ鋼

(57)【要約】

【目的】 热処理法により得られたマルテンサイト組織  
を有する耐熱耐クリープ鋼。 \*

\* 【構成】 重量%で表された上記鋼の組成は、次のとお  
りである：

炭素	0.001 ~ 0.05
ケイ素	0.05 ~ 0.5
マンガン	0.05 ~ 2.0
ニッケル	0.05 ~ 2.0
クロム	8.0 ~ 13.0
モリブデン	0.05 ~ 1.0
タンクステン	1.00 ~ 4.0
バナジウム	0.05 ~ 0.5
ニオブ	0.01 ~ 0.2
コバルト	2.0 ~ 6.5
窒素	0.1 ~ 0.3
鉄および不可避の不純物	残部

この鋼は、鍛造、鋳造により、または粉末冶金法により  
製造されうる。

【効果】 上記の鋼から製造された部材は、室温におけ  
る高い強度および延性を示しそして600 °Cまたはそれ以  
上の温度において極めて高いクリープ強さおよび極めて

高い耐酸化性を有する点において卓越している。従っ  
て、本発明による鋼は、水蒸気および/またはガスによ  
って運転される発電所において機械的ならびに熱的に高  
い応力に曝される部材に有利に使用されうる。

1

## 【特許請求の範囲】

炭素	0.001 ~ 0.05
ケイ素	0.05 ~ 0.5
マンガン	0.05 ~ 2.0
ニッケル	0.05 ~ 2.0
クロム	8.0 ~ 13.0
モリブデン	0.05 ~ 1.0
タングステン	1.00 ~ 4.0
バナジウム	0.05 ~ 0.5
ニオブ	0.01 ~ 0.2
コバルト	2.0 ~ 6.5
窒素	0.1 ~ 0.3
鉄および不可避の不純物	残部

を有することを特徴とする、熱処理法によって得られた  
マルテンサイト組織を有する耐熱耐クリープ鋼。※

炭素	0.001 ~ 0.03
ケイ素	0.05 ~ 0.5
マンガン	0.05 ~ 2.0
ニッケル	0.05 ~ 2.0
クロム	8.0 ~ 13.0
モリブデン	0.05 ~ 1.0
タングステン	1.00 ~ 4.0
バナジウム	0.05 ~ 0.5
ニオブ	0.01 ~ 0.2
コバルト	2.0 ~ 6.5
窒素	0.1 ~ 0.15
鉄および不可避の不純物	残部

を有することを特徴とする請求項1に記載の鋼。

炭素	0.001 ~ 0.03
ケイ素	0.05 ~ 0.2
マンガン	0.05 ~ 1.0
ニッケル	0.3 ~ 1.0
クロム	8.5 ~ 11.0
モリブデン	0.05 ~ 0.5
タングステン	1.5 ~ 3.0
バナジウム	0.15 ~ 0.35
ニオブ	0.04 ~ 0.1
コバルト	3.0 ~ 5.0
窒素	0.1 ~ 0.15
鉄および不可避の不純物	残部

を有することを特徴とする請求項2に記載の鋼。

【請求項4】 更に銅0.001 ~ 2重量%を含有することを特徴とする請求項1ないし3のうちのいずれか一つに記載の鋼。

【請求項5】 更にホウ素0.001 ~ 0.03重量%を含有することを特徴とする請求項1ないし4のうちのいずれか一つに記載の鋼。

【請求項6】 ホウ素0.006 ~ 0.015重量%を含有することを特徴とする請求項5に記載の鋼。

【請求項7】 含有された元素、すなわち鉄(Fe)、クロ

## ★ ★ 【請求項3】 重量%で表された次の組成:

炭素	0.001 ~ 0.03
ケイ素	0.05 ~ 0.2
マンガン	0.05 ~ 1.0
ニッケル	0.3 ~ 1.0
クロム	8.5 ~ 11.0
モリブデン	0.05 ~ 0.5
タングステン	1.5 ~ 3.0
バナジウム	0.15 ~ 0.35
ニオブ	0.04 ~ 0.1
コバルト	3.0 ~ 5.0
窒素	0.1 ~ 0.15
鉄および不可避の不純物	残部

ム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、バナジウム(V)および場合によつては存在する銅(Cu)が次の不等式(元素含量は原子%によつて):  

$$(Fe 0.858 + Cr 1.142 + Mo 1.55 + W 1.655 + Co 0.777 + Ni 0.717 + Cu 0.615 + V 1.543) < 89.5$$
を満足せしめることを特徴とする請求項1ないし6のうちのいずれか一つに記載の鋼。

【請求項8】 含有された元素、すなわち鉄(Fe)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、バナジウム(V)および場合によつ

ては存在する銅(Cu)が次の不等式(元素含量は原子%による):(Fe 0.858 + Cr 1.142 + Mo 1.55 + W 1.655 + Co 0.777 + Ni 0.717 + Cu 0.615 + V 1.543) < 89.0 を満足せしめることを特徴とする請求項3ないし6のうちのいずれか一つに記載の鋼。

【請求項9】 含有された元素、すなわち、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タンクステン(W)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、ケイ素(Si)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、窒素(N)、炭素(C)および場合によっては存在する銅(Cu)が次の不等式(元素含量は原子%による):(Cr + Mo 1.5 + W 1.5 + V 2.3 + Nb 1.75 + Si 0.48 - Ni - Co - Cu 0.3 - Mn 0.1 - N 18 - C 3 0) < 10 を満足せしめることを特徴とする請求項1ないし6のうちのいずれか一つに記載の鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鉄およびクロム約8～13重量%のほかに少なくともケイ素、マンガン、ニッケル、モリブデン、バナジウム、ニオブおよびタンクステンを含有する、熱処理法によって得られたマルテンサイト組織を有する耐熱耐クリープ鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】 上記のような鋼は、鍛造または鋳造により、あるいは粉末冶金の手段によって製造されることができ、そしてその性質に従って、特に熱ターボ機械、例えばガスタービンまたは蒸気タービンあるいはコンプレッサーあるいは蒸気発電機およびその他の高温装置および機械のようなガスおよび水蒸気によって操作される発電所の耐熱・耐クリープ性の部材の製造にとって特に有利に使用されうる。

【0003】 特に、蒸気タービンの開発において、新鮮な水蒸気の温度および圧力を上昇せしめることによる効率の改善が主要な目的である。すなわち、現在通例の約550°Cおよび240 barの数値から約650°Cおよび300 barへの温度および圧力の上昇は、蒸気タービンの熱効率を約10%向上せしめるであろう。それに関連する燃料消費量の減少は、単に電力の生産費を低下せしめるのみならず、また同時に環境の汚染をも著しく低下せしめる。同時に、高温高圧において運転される蒸気タービンには、特に、短縮された始動時間およびピーク負荷操作のような操作における高い融通性が要求される。しかしながら、この目的には、高い強度および高い延性を有する鋼が要求される。その際、この鋼は、主としてフェライトおよび/またはマルテンサイト組織を示すべきである。何となれば、そのような鋼は、オーステナイト鋼に比較して著しく低廉であり、そして更により高い熱伝導率およびより低い熱膨張率を有し、それは蒸気タービンの融通の利く操作にとって特に重要であるからである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ここで、本発明は、例えばドイツ特許出願公開第3,522,115号よりの結果のような技術水準に関する。この技術水準から公知のマルテンサイト鋼は、鉄のほかに重量%で表して炭素0.05～0.25、ケイ素0.2～1.0、マンガン1まで、ニッケル0.3～2.0、クロム8.0～13、モリブデン0.5～2.0、バナジウム0.1～0.3、ニオブ0.03～0.3、窒素0.01～0.2およびタンクステン1.1～2.0を含有する。この鋼は、室温においては、少なくとも18%の破断時の伸びを有し、そして600°Cまでの温度における高いクリープ強さによって卓越している。しかしながら、600°Cおよびそれ以上の温度においては、使用される鋼から、高いクリープ強さのほかに高い構造安定性、低い脆化傾向そしてまた特に高い酸化防止性が要求される。

【0005】

【課題を解決しようとする手段】 従って、上記の課題は、請求項1に規定されている、熱処理法によって得られるマルテンサイト組織を有する耐熱・耐クリープ鋼であって、特に600°Cないしそれ以上の温度における蒸気タービンおよびガスタービンのような熱タービン機械におけるその使用が極めて有望であると思われる諸性質を有する点において卓越している上記耐熱・耐クリープ鋼によって解決される。

【0006】 本発明による鋼は、熱的に極めて安定であってしかも均一なミクロ組織を示す。従って、それは従来技術による比肩しうる合金に比較して著しく改善されたクリープ強さおよび特にすぐれた耐酸化性によって卓越している。更に、本発明による鋼は、室温における極めて高い強度および韌性を有する。同時に、室温ないし30 A<sub>1</sub>～温度の温度範囲において、予期しない高い降伏点を有する。

【0007】 本発明による鋼のこれらの予期しない有利な性質は、なかんずく炭素含量が極めて低くそして窒素含量が比較的高く保たれるという事実に基づいている。本発明による鋼の個々の元素の効果は、次の通りである：

1. 炭素 (C)

炭素は、従来の鋼においては、焼入れ性にとって決定的に重要な合金元素である。焼なまし工程において、炭素は、耐クリープ性にとって通常必要な、例えば、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>のような炭化物を形成する。本発明による鋼においては、炭化物の代わりに熱的に安定な窒化物が形成される。炭素が優勢な相の沈殿を避けるために、炭素含量は、低くすべきであり、せいぜい0.05重量%、そして好ましくは0.001ないし0.03重量%とすべきである。

2. ケイ素 (Si)

ケイ素は、δ-フェライトおよびラーベス相の形成を促進する。更に、ケイ素は、優先的に結晶粒界において偏析しそして韌性を低下させる。従って、ケイ素の含量は、0.5重量%以下に、そして好ましくは0.2重量%以

下にすべきである。

### 3. マンガン (Mn)

マンガンは、 $\delta$ -フェライトの形成を抑制するので、従って0.05重量%以上の値に保つべきである。しかしながら、マンガンは、またラーベス相の形成を促進し、そして酸化特性に悪影響を与える。この理由から、マンガン含量は、2重量%を超えないようにならなければならぬ。好ましくは、マンガン含量は、0.05ないし1重量%とすべきである。

### 4. ニッケル (Ni)

ニッケルは、 $\delta$ -フェライトの形成を抑制するので、従って0.05重量%以上の値に保つべきである。高いニッケル含量は、 $A_c$ 温度の許容し難い低下に導くので、高温度における焼なまし処理は、もはや可能ではない。この理由で、ニッケル含量は、0.05ないし2重量%、そして好ましくは0.3ないし1重量%とすべきである。

### 5. クロム (Cr)

クロムは、耐酸化性を増大せしめるための、すなわち、耐熱鋼を形成するための、決定的な合金元素である。十分な効果を達成するためには、クロム含量は、少なくとも8重量%とすべきである。クロム含量が高すぎると、 $\delta$ -フェライトの形成に導かれる。従って、クロム含量は、8ないし13重量%、好ましくは8.5ないし11重量%にすべきである。

### 6. モリブデン (Mo)

モリブデンは、 $M_x X$ 型の安定な窒化物の形成を促進するので、従ってクリープ強さの増大に寄与する。これを保証するために、モリブデン含量は、0.05重量%以上とすべきである。しかしながら、高いモリブデン含量は、 $\delta$ -フェライトおよびラーベス相の形成を促進する。従って、モリブデン含量は、0.05ないし1重量%、好ましくは0.05ないし0.5重量%であるべきである。

### 7. タングステン (W)

タングステンは、安定な窒化物の形成に実質的に寄与する。更に、タングステンは、マトリックスの固溶体硬化に寄与する。更に、タングステンは、窒素の溶解度を増加させてるので、本発明による鋼の経済的な製造を可能にする。従って、タングステン含量は、1重量%以上とすべきである。しかしながら、タングステン含量が高すぎると、 $\delta$ -フェライトおよびラーベス相の形成が促進される。従って、タングステン含量は、1ないし4重量%、好ましくは1.5ないし3重量%とすべきである。

### 8. バナジウム (V)

本発明による鋼においては、バナジウムは、安定な窒化バナジウムの形成のための重要な元素である。十分な焼入れの効果を達成するためには、バナジウム含量は、0.05重量%より大でなければならない。バナジウム含量が\*

\*高い場合には、 $\delta$ -フェライトを形成する傾向が増大する。従って、バナジウム含量は、合目的的には0.05ないし0.5重量%、好ましくは0.15ないし0.35重量%にすべきである。

### 9. ニオブ (Nb)

ニオブは、窒素と結合して窒化ニオブをもたらし、従って微細なミクロ組織の形成に寄与する。ニオブの少量部は、硬化焼なましの間に溶解しそして焼戻しの間に窒化ニオブとして沈殿する。この相は、クリープ強さを著しく改善する。このことを保証するために、ニオブ含量は、0.01重量%以上とすべきである。他方において、ニオブ含量が0.2重量%以上である場合には、ニオブは、窒素と過度に結合し、従って他の窒化物の沈殿が不当に抑制される。従って、ニオブ含量は、0.01ないし0.2重量%、好ましくは0.04ないし0.1重量%とすべきである。

### 10. コバルト (Co)

コバルトは、ディスロケーション下部組織の形成に有利に影響することにより、そしてまた $\delta$ -フェライトおよびラーベス相の形成を少なくとも著しく遅延せしめることにより、本発明による鋼のクリープ強さを向上せしめる。好ましい影響を受けるためには、コバルト含量は、2重量%よりも大でなければならない。コバルト含量が高すぎると、 $A_c$ 温度を不当に低下せしめ、そして鋼の価格を著しく増大せしめる。従って、コバルト含量は、2.0ないし6.5重量%、好ましくは3.0ないし5.0重量%であるべきである。

### 11. 窒素 (N)

窒素は、元素V、Nb、Cr、W、およびMoと、沈殿相として最も熱的に安定である窒化物を形成する。更に、窒素は、本発明による鋼の中に存在するオーステナイトを安定化せしめ、かくして $\delta$ -フェライトの形成を抑制する。窒素の有利な効果は、少なくとも0.1重量%の窒素含量によって保証される。0.3重量%以上の窒素含量は、費用のかからない方法では鋼中に導入され得ない。従って、窒素含量は、0.1ないし0.3重量%、好ましくは0.1ないし0.15重量%とすべきである。

### 【0008】

【実施例】約10kgの本発明による鋼Aを真空溶融炉中に40において1barの窒素下に溶解し、均質化しそして棒状に鍛造した。この鋼を1150°Cにおいて固溶化熱処理した後に、流動空気中で冷却し、そして次に780°Cにおいて約4時間焼もどしにかけた。市販の焼もどされた比較鋼B(ドイツ標準規格X20CrMoV12-1による鋼)およびC(日本のある製造業者の表示による鋼)から、対応する寸法の棒を鍛造した。鋼A、BおよびCの化学的組成を次表に示す。

鋼	A (本発明による)	B (X20CrMoV 12-1)	C (TR 1200)
Fe			
基礎			

7

8

C	0.018	0.23	0.14
Si	0.06	0.4	0.05
Mn	0.19	0.6	0.44
Ni	0.51	0.5	0.53
Cr	9.1	11.5	11.6
Mo	0.42	1.0	0.12
W	2.43	0.1	2.1
V	0.21	0.3	0.22
Nb	0.06	0.03	0.05
Co	4.2	—	—
Cu	—	—	—
B	—	—	0.001
N	0.12	0.05	0.055

これらの鋼の機械的性質およびクリープ試験および酸化試験の結果は、下記の表から明らかである。クリープ強さは、プレストレスされた試料について測定された。600 °Cにおいて1000時間後に試料によってなお吸収された\*

鋼	A	B	C
引張降伏強さ $R_{p0.2}$ [ MPa ]	797	522	555
ノッチ付衝撃強さ $A_v$ [ J ] ( 室温において )	122	66	141
600 °Cにおいて1000時間後の クリープ強さ [ MPa ]	260	160	190
耐酸化性 ( 650°Cにおいて1000時間の 重量変化 [ mg/cm <sup>2</sup> ] )	0.002	0.02	0.016
鋼 A および対応する次の組成 :			
炭素	0.001 ~ 0.05		
ケイ素	0.05 ~ 0.5		
マンガン	0.05 ~ 2.0		
ニッケル	0.05 ~ 2.0		
クロム	8.0 ~ 13.0		
モリブデン	0.05 ~ 1.0		
タンクステン	1.00 ~ 4.0		
バナジウム	0.05 ~ 0.5		
ニオブ	0.01 ~ 0.2		
コバルト	2.0 ~ 6.5		
窒素	0.1 ~ 0.3		
鉄および不可避の不純物	残部		

を有する鋼のクリープ強さのそれ以上の改善は、ホウ素約0.001ないし0.03重量%を含有せしめることによって達成されうる。この場合、ホウ素は、おそらく結晶粒界硬化剤として作用するものと思われる。更に、窒化ホウ素は、ホウ素の添加後におそらく形成されるものと思われる。0.001重量%以下のホウ素の含量は、クリープ強さの頭著な増加に影響を与えないが、それに反して0.03重量%以上のホウ素の含量は、鋼の韌性および溶接性に悪影響を与える。0.006ないし0.015重量%のホウ素含量によって特にすぐれたクリープ強さ値が得られる。

【0009】銅0.001ないし2重量%の含量もまた本発

\* プレストレスが耐クリープ性の尺度とされた。個々の合金の耐酸化性は、空気中に650 °Cにおいて1000時間曝された板状の試料の重量変化から測定された。

40 明による鋼に好ましい影響を与える。何故ならば、銅は、A<sub>1</sub>温度を実質的に低下させることなく $\delta$ -フェライトの形成を抑制するからである。更に、銅は、溶接継ぎ目の熱に影響された帶域における機械的性質を改善する。しかしながら、2重量%以上の銅含量では、元素銅が結晶粒界上に沈殿する。従って、銅の含量は、2重量%を超えてはならない。

【0010】

【効果】本発明による鋼は、熱処理法において焼もどしされたマルテンサイトよりなる実質的に $\delta$ -フェライトを含有しないミクロ組織を示す。このミクロ組織および

50

それによってもたらされた600 °Cの温度におけるクリープ強さおよび耐酸化性そしてまた室温における強度および韌性は、その中に存在する元素類、すなわち、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、ケイ素(Si)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、窒素(N)、炭素(C)および場合によっては存在する銅(Cu)が次に示す不等式(元素含量は重量%による):(Cr + Mo 1.5 + W 1.5 + V 2.3 + Nb 1.75 + Si 0.48 - Ni - Co - Cu 0.3 - Mn 0.1 - N 18 - C 30) < 10 を満足させる場合に確実に保証される。従って、場合によっては本発明による鋼の成分を適当に限定することが推奨される。

\* 【0011】低下された耐クリープ性およびラーパス相の形成による脆弱性に関するミクロ組織の変化は、本発明による鋼においては、その中に含有された元素である鉄(Fe)、クロム(Cr)、モリブデン(Mn)、タングステン(W)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、バナジウム(V)および場合によっては存在する銅(Cu)が次の不等式(元素の含量は原子%):(Fe 0.858 + Cr 1.142 + Mo 1.55 + W 1.655 + Co 0.777 + Ni 0.717 + Cu 0.615 + V 1.543) < 89.5  
10 または特に好ましくは不等式:(Fe 0.858 + Cr 1.142 + Mo 1.55 + W 1.655 + Co 0.777 + Ni 0.717 + Cu 0.615 + V 1.543) < 89.0 を満足せしめる場合に回避されうる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ベーター・ウゴヴィッツエル  
スイス国、8913オッテンバッハ、ウイデル  
スペン、31